Untersuchungen

über

neue Cumarine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht

von

Julius B. Cohen

aus Manchester.

München 1884.

Kgl. Hof- & Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Untersuchungen

über

neue Cumarine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht

von

Julius B. Cohen

aus Manchester.

München 1884.

Kgl. Hof- & Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ich erlaube mir an dieser Stelle, Herrn Prof. Dr. A. BAEYER für das rege Interesse, welches er mir während meiner Studienzeit in München zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich Herrn Privatdocenten Dr. H. Freiherr von PECHMANN aufs herzlichste für die freundliche Unterstützung, deren ich mich bei Ausführung dieser Arbeit von seiner Seite zu erfreuen hatte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0056

Einleitung.

Seit vielen Jahren haben das Cumarin und einige verwandte Körper, welche im Pflanzenreiche vorkommen, das besondere Interesse der Chemiker erregt, theils durch ihren eigenthümlichen Geruch, theils durch die schöne Färbung, welche einige derselben in wässeriger oder alkalischer Lösung besitzen.

Die genannten Verbindungen, welche insgesammt als „Cumarine" bezeichnet werden können, leiten sich dadurch vom Cumarin ab, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxyl ersetzt sind, wie aus folgender Tabelle ersichtlich wird:

Cumarin	Umbelliferon	Daphnetin	Aeskuletin
$C_6H_4 \begin{matrix} .O.CO & 2 \\ .CH:CH & 1 \end{matrix}$	$C_6H_3 \begin{matrix} .OH & 4 \\ .O.CO & 2 \\ .CH:CH & 1 \end{matrix}$	$C_6H_2 \begin{matrix} .OH & 4 \\ .OH & 3 \\ .O.CO & 2 \\ .CH:CH & 1 \end{matrix}$	$C_6H_2 \begin{matrix} .OH & ? \\ .OH & ? \\ .O.CO & 2 \\ .CH:CH & 1 \end{matrix}$

Das einfachste Glied dieser Reihe, das Cumarin selbst, wurde zuerst von Boullay und Boutron[1]) den Tonkabohnen entzogen und später in verschiedenen Pflanzen aufgefunden.

Im Jahre 1868 gelang es Perkin[2]), dasselbe durch Einwirkung von Natriumsalicylaldehyd auf Essigsäureanhydrid synthetisch darzustellen, eine Reaktion welche den ersten Aufschluss über die Constitution dieser Körperklasse gegeben hat.

---

[1]) Berzelius Jahresb. 7. 237.

[2]) Ann 147, 230.

Spätere Untersuchungen von Fittig[1]) und Anderen haben die Eigenschaften dieses Körpers in erschöpfender Weise aufgeklärt.

Das Umbelliferon wurde von Sommer und Zwenger[2]) im Seidelbastextract sowie in verschiedenen Umbelliferenharzen aufgefunden und von Hlasiwetz und Grabowski[3]) eingehend untersucht.

Die erste Synthese dieses Körpers ist von Tiemann und Lewy[4]) beschrieben, welche aus Resorcylaldehyd beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, in ähnlicher Weise wie Perkin aus Salicylaldehyd, ein Oxycumarin darstellten, das sich als identisch mit dem natürlichen Umbelliferon erwies.

In neuester Zeit ist durch eine in den Berichten d. d. Chem. Gesellsch. erschienene Abhandlung von v. Pechmann[5]) über die Condensationsprodukte der Phenole mit Aepfelsäure eine neue Bestätigung dieser Annahme geliefert worden. In derselben Abhandlung beschrieb v. Pechmann die synthetische Darstellung des Daphnetins aus Pyrogallol und Aepfelsäure und fand, dass dasselbe identisch mit dem von Zwenger[6]) und Stünkel[7]) aus Mezereumextract dargestellten Produkt ist.

Auf analytischem Wege gelangten später Will und Jung[8]) zu genau demselben Resultate.

Das Aesculetin wurde zuerst von Rochleder[9]) aus der Rosskastanienrinde erhalten, welcher zugleich einige Verbindungen desselben darstellte. Später beschäftigten sich auch Schiff[10]) und in letzter Zeit Will[11]) mit diesem Körper.

---

[1]) Zeitsch. f. Ch. 1868 595 Ann. 153, 360; und 216, 163.
[2]) Jahresbericht 1859, 573 und Ann. 115, 15.
[3]) Ann. 139. 100.
[4]) Berichte X 2216.
[5]) Idem XVII. 929.
[6]) Ann. 115, 1.
[7]) Berichte XII. 109.
[8]) Idem XVII. 1081.
[9]) Jahresbericht 1863, 589.
[10]) Berichte XIV 303
[11]) Idem XVI. 2106.

Wegen der in seinen Eigenschaften hervortretender Aehnlichkeit mit dem Daphnetin ist es mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass ersteres sich nur durch eine verschiedene Stellung der Hydroxylgruppen im Benzolkern von dem letzteren unterscheidet. Es fehlt jedoch hiefür der experimentelle Beweis. Im vergangenen Jahre publicirten v. Pechmann und Duisberg[1]) eine Abhandlung über die Condensationsprodukte der Phenole mit Acetessigäther, worin sie die Ansicht aussprachen, dass die bei dieser Reaction entstehenden Körper zur Klasse der Cumarine gehören. So viel Wahrscheinlichkeit diese Annahme auch wegen der physikalischen Aehnlichkeit des von ihnen dargestellten β-Methylumbelliferons mit den natürlichen Cumarinen hatte, fehlte doch der positive Beweis für die Richtigkeit derselben, dessen Beibringung um so wünschenswerther war, als Wittenberg[2]) in einer schon früher erschienenen Abhandlung dem genannten Condensationsprodukte eine andere Constitution zugeschrieben hatte, und Michael[3]) sich veranlasst fand, die Richtigkeit der Ansichten von Pechmann und Duisberg besonders auf Grund einiger Beobachtungen über das Reduktionsprodukt dieses Körpers zu bezweifeln.

Ich habe mich daher eingehender mit der Untersuchung dieser Frage beschäftigt und auf dem von Pechmann und Duisberg eingeschlagenen, aber nicht bis zu Ende verfolgten Wege den bestimmten Nachweis geführt, dass die Produkte der Reaktion von Resorcin auf Acetessigäther wirklich zur Klasse der Cumarine gehören.

Pechmann und Duisberg hatten nämlich nur gefunden, dass das β-Methylumbelliferon bei der Oxydation β-Resorcylsäure liefert.

---

[1]) Berichte XVI. 2119.
[2]) Journ. f. prakt. Ch. [2] 24 . 125, 25 . 81, 26 . 66.
[3]) American Chem. Journ. 1883, 434.

Es blieb mir daher die Aufgabe übrig, zu zeigen, dass das β-Methylumbelliferon sich auch in allen anderen Punkten dem Cumarin ähnlich verhält.

Die Beschreibung der darauf bezüglichen Versuche bildet den ersten Theil dieser Abhandlung, in dem zweiten werden einige andere Condensationsprodukte von Acetessigäther mit verschiedenen Phenolen beschrieben, deren Entstehung und Eigenschaften den Beweis liefern, dass die Bildung der Cumarine auf dem angegebenen Wege eine ganz allgemeine Reaction ist.

Erstes Kapitel.

Untersuchung über das β-Methylumbelliferon.

§ 1. Abbau des β-Methylumbelliferons zu Dimethyl-β-resorcylsäure.

Der Beweis, dass das β-Methylumbelliferon wirklich ein Cumarin ist, konnte nach der von v. Pechmann und Duisberg in Angriff genommenen und in der oben citirten Abhandlung geschilderten Weise geführt werden, indem es glückte durch Abbau eine Dioxybenzoësäure, welche sich als identisch mit der β-Resorcylsäure von Tiemann und Parrisius[1]) erwiesen hat, darzustellen. Die Oxydation der β-Methylumbellmethyläthersäure wurde in verdünnter alkalischer Lösung mittels Permanganat ausgeführt, deren Verlauf durch folgende Gleichung erläutert wird:

$$\begin{matrix} OCH_3 \\ C_6H_3\,OCH_3 \\ C(CH_3):CH.COOH \end{matrix} + O_8 = \begin{matrix} OCH_3 \\ C_6H_3\,OCH_3 \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O + 3CO_2$$

§ 2. Brom oxymethylcumarilsäure.

Nach Perkins[2]) Versuchen verbindet sich Cumarin mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromid, welches mit alkoholischem

---

[1]) Berichte XIII 2375.

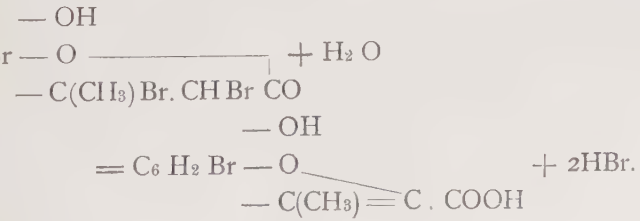
[2]) Zeitsch. f. Ch. 1871. 178.

Kali sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet und ein Monobromcumarin liefert, das beim Kochen mit Kalilauge in das Salz der Cumarilsäure übergeht. Diese Säure, von Fittig und Ebert[1]) näher untersucht, gibt bei der Destillation mit Kalk einen als Cumaron bezeichneten Körper. Die genannten Forscher stellen für diesen Körper die folgende Constitutionsformel auf:

Cumarilsäure Cumaron.

Es war zu erwarten, dass das β-Methylumbelliferon ein analoges Verhalten an den Tag legen würde, und es wurde desshalb das Verhalten des genannten Körpers gegen Brom, sowie die weitere Zersetzung der daraus entstehenden Bromverbindung gegen alkoholisches Kali genauer studirt.

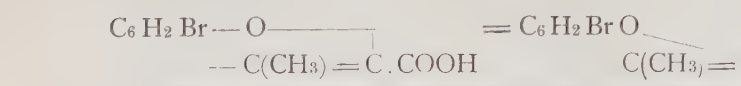
Während diese Untersuchung ausgeführt wurde, berichtete Michael[2]) über die Bromirung des β-Methylumbelliferons und stellte fest, dass dabei die Bildung eines Tribromumbelliferons stattfindet. In dieser Beziehung wurden seine Resultate bestätigt gefunden. Das genannte Bromid, welches passender als Brom-β-Methylumbelliferondibromid bezeichnet wird, zeigt gegen alkoholisches Kali ein dem Cumarindibromid ganz analoges Verhalten. Unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff erfolgt die Bildung einer Bromoxy-β-Methylcumarilsäure nach folgender Gleichung:



[1]) Ann. 216. 163.

[2]) American Chem. Journ. 1883. 434.

Diese Säure zerfällt unter geeigneten Bedingungen in CO_2 und das dem Cumaron entsprechende Bromoxy-β-Methylcumaron.



Dieses Verhalten des Tribromids entspricht vollständig der ihm zugeschriebenen Constitutionsformel.

§ 3. Reduction des β-Methylumbelliferons.

In seiner bereits erwähnten Abhandlung beschrieb Michael ein Reductionsprodukt des β-Methylumbelliferons, liess es jedoch unentschieden, ob dasselbe dem Hydrocumarin oder der Hydrocumarinsäure von Zwenger, welcher die doppelte Molecularformel zuzukommen scheint, entspricht. Um die Versuche von Michael nicht zu wiederholen wurde der Methyläther des β-Methylumbelliferons der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen.

Das auf diesem Wege gewonnene Reductionsprodukt entspricht wahrscheinlich einem Anhydrid der Zwenger'schen Hydrocumarinsäure, indessen widerspricht seine Bildung desshalb doch nicht der für das β-Methylumbelliferon angenommenen Constitutionsformel, weil eine Pinakonartige Verbindung des Umbelliferonmoleküls denkbar ist.

§ 4. Verhalten des β-Methylumbelliferons gegen Salpetersäure.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cumarin sind Mono-[1]) und Dinitrocumarine[2]) dargestellt worden. Von den Oxycumarinen ist bis jetzt nur das Umbelliferon der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unterworfen worden. Es schien daher von Interesse auch das β-Methylumbelliferon mit diesem Reagens zu behandeln, wobei in der That auch Mono- und Dinitroderivate erhalten wurden.

[1]) Delalande. Ann. 45. 337. Bleibtreu. Ann. 59. 191.

[2]) Perkin. Chem. Soc. Journ. 39. 416.

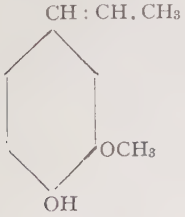
Der Versuch, dieselben durch Substitution der Nitrogruppe durch Hydroxyl in mehrfach hydroxylirte Cumarine überzuführen misslang, da die durch Reduction der Mononitroverbindung erhaltene Base bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natron einen Körper lieferte, welcher nach Verhalten und Analyse nichts anders als Nitrosoamido-β-Methylumbelliferon sein kann.

§ 5. Spaltungsproduct der β-Methylumbell-p-methyläthersäure.

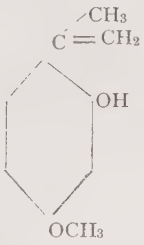
Beim Erhitzen für sich spaltet die Methyläthersäure Kohlensäure ab, und es entsteht ein als Allylresorcinmonomethyläther zu bezeichnenden Körper nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OH\\C(CH_3)=CH\,.\,COOH\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OH\\C(CH_3)=CH_2\end{matrix} + CO_2$$

Derselbe ist isomer mit dem Eugenol, unterscheidet sich indessen von demselben durch die relative Stellung der Seitenkette, sowie durch die verschiedene Constitution der Allylgruppe, welche in dem neuen Körper die der Methakrylsäure entsprechenden Zusammensetzung besitzt.



Eugenol.



Allylresorcinmonomethyläther.

Zweites Kapitel.

Einige neue Condensationsprodukte der Phenole mit Acetessigäther.

Pechmann und Duisberg haben ausser Resorcin noch Phenol, Ortho- und Parakresol, Hydrochinon und Pyrogallol auf Acetessigäther einwirken lassen und gefunden, dass in allen Fällen die Bildung von cumarinartigen Körpern stattfindet.

Zur weiteren Verallgemeinerung dieser Reaktion wurde noch die Einwirkung von Thymol, Orcin, Phloroglucin, α- und β-Naphtol auf Acetessigäther untersucht und die Entstehung von Verbindungen, welche der Klasse der Cumarine angehören, festgestellt.

Es zeigte sich, dass die Condensationsfähigkeit der Phenole mit Acetessigäther von der Natur der Phenole abhängt.

Während Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Ortho- und Parakresol, sowie β-Naphtol eine mehr oder weniger quantitative Ausbeute liefern, geben andere Phenole, wie Phenol, Thymol und α-Naphtol unter gleichen Bedingungen nur Spuren der entsprechenden Körper.

Es erinnert diese Eigenschaft an das Verhalten der Phenole gegen Phtalsäure.

Folgende Tabelle enthalt eine Zusammenstellung der Eigenschaften der einfachen und der entsprechenden in der Seitenkette methylirten Cumarine. Das in derselben aufgeführte, früher noch nicht beschriebene Homoumbelliferon ist vor Kurzem von Pechmann und Welsh mittels der Aepfelsäurereaction aus Orcin dargestellt worden.

	Umbelliferon Schmp. 224°	β-Methylumbelliferon 185°	Homoumbelliferon 248°	Homo β-Methylumbelliferon 250°	Daphnetin 255°	β-Methyldaphnetin 235°	Aeskuletin 270°	Dioxy-β-Methylcumarin 284°
Verdünnte Alkalien	blaue Fluorescenz Stich ins röthliche	blaue Fluorescenz Stich ins röthliche	hell blaue Fluorescenz	keine Fluorescenz	keine Fluorescenz	keine Fluorescenz	blaue Fluorescenz	keine Fluorescenz
$FeCl_3$	—	—	—	—	grüne Farbe	grüne Farbe	grüne Farbe	—
Mit $NaHSO_3$ gekocht auf Zusatz von einigen Tropfen $FeCl_3$	—	—	rothe Färbung	rothe Färbung	intensiv blaue Färbung	intensiv blaue Färbung	intensiv blaue Färbung	—
Mit $NaHSO_3$ gekocht auf Zusatz von NH_3 und $K_3Fe(CN)_6$ Lösung.	—	—	—	—	roth gelbe Färbung	roth gelbe Färbung	tief rothe Färbung	—

Experimenteller Theil.

Erstes Capitel.

Das β-Methylumbelliferon wurde in der von Pechmann und Duisberg angegebenen Weise dargestellt.

Ein kalte Lösung von 11 Th. Resorcin in 13 Th. Acetessigäther wurde allmälig in 100 Th. reine concentrirte Schwefelsäure gegossen, so dass keine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet, und die braun gefärbte Flüssigkeit aus einem Tropftrichter auf Eis getröpfelt.

Die dabei ausgefällte Substanz wurde zur Reinigung abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in kalter verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Das β-Methylumbelliferon fällt dann als ein weisses, krystallinisches Pulver aus, nimmt jedoch beim Trocknen bei 100° eine schwach röthliche Farbe an. Die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen Menge.

Zur Darstellung des Methyläthers wurden 70 Th. des β-Methylumbelliferons in Methylalkohol in der Hitze gelöst und nach dessen Erkalten eine Lösung von 9.2 Th. Natrium in der 12fachen Menge Methylalkohol und darauf 70 Th. Jodmethyl hinzugesetzt. Man verfahrt genau nach der in der oben citirten Abhandlung angegebenen Methode.

Nach etwa 5stündigem Kochen am Rückflusskühler unter Druck ist die Reaktion beendigt. Der grösste Theil des schwerlöslichen Methyläthers hat sich dann krystallinisch abgeschieden und ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig Methylalkohol als rein zu betrachten.

Aus der Mutterlauge kann durch Abdestilliren des Alkohols

noch eine kleine Menge gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr eine dem angewandten Umbelliferon gleiche Gewichtsmenge. Zur Darstellung der Säure kocht man den Methyläther 5 Stunden mit 4 Th. 50 procentiger Kalilauge und fällt die Methyläthersäure in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure aus. Durch Behandeln des Niederschlages in der Kälte mit kohlensaurem Natron wird die Säure von unverändert gebliebenem Umbelliferon getrennt. Aus der alkalischen Lösung werden zuerst durch Einleiten von Kohlensäure phenolartige Nebenprodukte ausgefällt, nach deren Entfernung die Säure auf Zusatz einer Mineralsäure sich abscheidet.

Eine Ausbeute von circa 60 Procent des Methyläthers wurde erhalten; dieselbe war jedoch nicht bei allen Versuchen die gleiche und scheint von der Dauer des Kochens mit Kalilauge abzuhängen.

Das Umkrystallisiren der rohen Säure aus Methylalkohol bot Schwierigkeiten dar, indem die Säure bei längerem Kochen sehr leicht in das ursprüngliche Umbelliferon übergeht; zu gleicher Zeit fand eine zweite Reaktion statt, indem unter Kohlensäureabspaltung ein Oel entstand, welches sich als Allylresorcinmethyläther erwies. Dasselbe ist auf anderem Wege dargestellt worden, und soll später beschrieben werden. Zur Umkrystallisirung der Säure wurde folgende Methode benutzt. In die doppelte Menge Methylalkohol, welche vorher zum Sieden erhitzt war, wurde die Substanz schnell eingetragen, und die Lösung nach 5 Minuten langem Kochen mit etwas Thierkohle filtrirt. Die Umbellsäure krystallisirt sofort aus.

Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Verdunsten an der Luft eine neue Menge Krystalle aus, die jedoch immer mit dem Umbelliferon gemengt sind, welches sich durch seine verschiedene Krystallform leicht unterscheiden lässt.

Die weitere Einführung von zwei Methylgruppen in die Hydroxyl- und Carboxylgruppe gelang am besten nach folgender Methode:

β-Methylumbell-o-p-dimethyläthersäuremethylester

$$C_6H_3(OCH_3)_2(C(CH_3)=CH.COOCH_3)$$

5 gr. der oben beschriebenen Umbellsäure wurden in 10 gr. Methylalkohol gelöst, 1.1 gr. in der 12fachen Menge Methylalkohol und darnach 8 gr. Jodmethyl zugesetzt und in einem zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden bis auf 90° erwärmt. Die am Anfang grünlich gefärbte Lösung ging in hellbraun über und reagirte neutral, nachdem die Reaktion beendigt war.

Der Inhalt des Rohres wurde auf dem Wasserbade eingedampft, um Methylalkohol und überschüssiges Jodmethyl zu entfernen, verdünnte Natronlauge in kleinem Ueberschusse zugesetzt und der Methylester mit Aether extrahirt. Nach Abdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel mit weissen Krystallen gemengt zurück, welche durch Ligroin leicht von einander zu trennen waren.

Die weissen Nadeln blieben ungelöst und erwiesen sich durch die blaue Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure als zurückgebildetes Umbelliferon. Das Oel destillirte nach wiederholtem Fractioniren unzersetzt zwischen 310 und 320°.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1575 gr Substanz gaben 0.3805 gr CO_2 und 0.09375 gr H_2O

berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:		gefunden:
C	66.10%	65.88%
H	6.77%	6.61%

Die Verbindung ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln z. B. Ligroin, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Sie löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure auf, erst bei stärkerem Erhitzen färbt sich die Lösung allmälig braun.

β-Methylumbell-o.p-dimethyläthersäure

$$C_6H_3 \begin{matrix} -O\,C\,H_3 \\ -O\,C\,H_3 \\ -C(CH_3)=CH\,.\,COOH \end{matrix}$$

Um die freie Säure zu erhalten, wurde das oben beschriebene Oel mit dem 3—4fachen Volumen alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade erhitzt, bis es sich beinahe klar in Wasser löste. Nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser wurde die Lösung mit Aether geschüttelt, um unveränderten Methylester zu extrahiren. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die freie Säure krystallinisch aus.

Nach 2maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz kleine farblose Nadeln und zeigt einen ziemlich constanten Schmelzpunkt bei 142—146°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.15975 gr Substanz gaben 0.3795 gr CO_2 und 0.089 gr H_2O

berechnet für $C_{12}O_{14}O_4$:		gefunden:
C	64.86%	64.78%
H	6.30%	6.19%

Die Säure ist in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Verschiedene Salze wurden aus dem Ammoniaksalz durch Fällung dargestellt. Das Silbersalz wird auf Zusatz von Silbernitrat als ein weisser, körniger Niederschlag gefällt, schwer löslich in Wasser.

Die Analyse des mit Wasser ausgewaschenen und in Vacuum getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0.217 gr Substanz gaben .0705 gr Ag

berechnet:		gefunden:
Ag	32 8%	32.4%

Es sei hier erwähnt, dass bei der Darstellung des Ammoniaksalzes bei längerem Kochen der ammoniakalischen Lösung ein Theil des an der Säure gebundenen Ammoniaks

entweicht, die Lösung trübe wird und beim Erkalten die freie Säure, die an ihrem Schmelzpunkte wieder erkannt werden konnte, theilweise wieder auskrystallisirt.

Bleisalz	Essigsaures Blei bildet einen weissen käsigen Niederschlag.
Kupfersalz	Schwefelsaures Kupfer erzeugt einen hellgrünen Niederschlag.
Eisensalz	Eisenchlorid gibt einen gelben, amorphen Niederschlag.

§ 1. Abbau des β-Methylumbelliferons zu Dimethyl-β-resorcylsäure.

Die β-Methylumbell-o-p-methyläthersäure wurde zunächst der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen. Zu dem Zwecke wurde eine 1 procentige Chamäleonlösung bereitet und tropfenweise zu der schwach alkalischen Lösung der Säure zugesetzt.

Zu der Lösung von 1 gr. der Säure in wenig kohlensaurem Natron und 75 gr. Wasser wurde eine Lösung von 3.8 gr. Kaliumpermanganat in 300 gr. Wasser verbraucht. Die Chamäleonlösung war zuerst sogleich, nachher jedoch langsamer entfärbt worden. Um eine vollständige Oxydation zu erzielen, wurde die Flüssigkeit zuletzt auf dem Wasserbade erwärmt und noch ungefähr .5 gr Permanganat eingetragen, bis eine schwach rothe, bei längerem Erwärmen nicht mehr verschwindende Färbung entstand. Nach Zusatz von wenig Alkohol wurde sie aufgekocht, von abgesetztem Mangandioxyd abfiltrirt und letzteres wurde noch zweimal mit heissem Wasser ausgezogen, um anhaftendes Oxydationsprodukt zu lösen. Hierauf wurden die vereinigten Filtrate bis auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel, welches bald krystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde in

heissem Wasser gelöst und filtrirt. Beim Abkühlen schieden sich weisse, nadelförmige Krystalle aus. Die Substanz schmolz scharf bei 107° und lieferte im Vacuum getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen:

0.118 gr Substanz gaben 0.2555 gr CO_2 und 0.0595 gr H_2O

berechnet für $C_9H_{10}O_4$:		gefunden:
C	59.34%	59.05%
H	5.49%	5.60%

Die Analyse entspricht daher der Formel:

$$C_6H_3 \begin{cases} -OCH_3 & 4 \\ -OCH_3 & 2 \\ -COOH & 1 \end{cases}$$

Die Säure ist leicht in Alkohol, Aether und in heissem Wasser löslich, schwer in kaltem Wasser, und zeigt in ihren sämmtlichen Eigenschaften eine vollkommene Identität mit der von Tiemann und Parrisius [1]) beschriebenen Dimethyl-β-Resorcylsäure.

§ 2. **Brom-oxy-β-Methylcumarilsäure.**

Lässt man zu einer Lösung des β-Methylumbelliferon in Chloroform in der Kälte eine ein Molekül Brom enthaltende Mischung von Brom und Chloroform zutropfen, so entwickeln sich nach kurzer Zeit Bromwasserstoffdämpfe, und es scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, der jedoch nicht einheitlich ist, sondern wahrscheinlich ein Gemenge des Additionsproduktes und im Benzol substituirten Umbelliferons darstellt.

Alle Versuche, die zur Gewinnung von reinem dem Dibromcumarin entsprechenden Dibromid zu erhalten, scheiterten, weil die Bildung von Bromwasserstoff nicht zu vermeiden war, und auch durch Lösungsmittel eine Trennung der verschiedenen

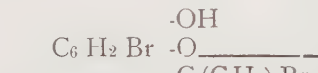
[1]) Berichte XIII. 2375.

Produkte nicht bewerkstelligt werden konnte. Es wurde demnach zur Gewinnung eines homogenen Produktes auf ähnliche Weise die zwei Molekülen entsprechende Menge Brom eingetragen, wobei sich gegen Ende der Reaction die neue Bromverbindung grösstentheils krystallinisch absetzte.

Das Reactionsprodukt wurde dann in eine Schale gegossen, wodurch das Chloroform an der Luft schnell verdunstet und ein braungelbes Pulver hinterlässt. Dasselbe wurde mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron behandelt, um überschüssiges Brom zu entfernen, auf einen Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Die Ausbeute ist eine theoretische.

Eine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 240°.

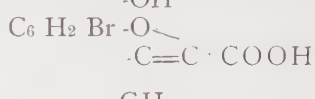
Der Bildungsweise und dem Schmelzpunkt nach, ist dieser Körper identisch mit der von Michael[1]) schon beschriebenen und analysirten Tribromverbindung $C_{10} H_5 Br_3 O_3$, welcher ohne Zweifel folgende Formel zukommt:



Das Tribrom-β-methylumbelliferon ist in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in Alkohol schwer, in kochendem Eisessig leicht löslich.

Aus dieser Lösung krystallisirt die Substanz in farblosen Nädelchen. Mit sehr verdünnten Alkalien bildet sie eine gelbe Lösung von schön grüner Fluorescenz.

Brom-oxy-β-Methylcumarilsäure



Zu einer kochenden Lösung von 50 Th. 8procentigem

[1]) American chem. Journ. 1883, 434.

alkoholischen Kali wurde 5 Th. der Tribromverbindung schnell in kleinen Portionen eingetragen und kurze Zeit gekocht. Es setzte sich unter starkem Aufschäumen viel Bromkalium ab, während die Substanz vollständig in Lösung ging. Durch Zusatz von Wasser wurde eine klare dunkelgefärbte Lösung erhalten, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, hierauf filtirt, und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde.

Es schied sich eine braune, theilweise flockige, theilweise schmierige Substanz ab, welche allmählig fest und krystallinisch wurde. Diese wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Verarbeitung des braungefärbten Rohproduktes erwies es sich am geeignetsten, dasselbe in der Wärme in möglichst wenig Natronlauge zu lösen und mit Kohlensäure zu behandeln. Nach einigen Stunden fällt ein krystallinisches Natriumsalz aus, welches auf einen Filter gebracht und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen wurde.

Das noch etwas gefärbte Salz wurde alsdann in Wasser gelöst und daraus die Säure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser wurde sie in wässerig-alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und nach wiederholtem Umkrystallisiren in schönen farblosen Nadeln erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·1830 gr Subst. gaben 0·2965 gr CO_2 und 0·045 gr H_2O.
II. 0·1785 » » » 0·1223 Ag Br.

berechnet für $C_{10}H_7BrO_4$	gefunden	
	I.	II.
C 44·2%	44·1	—%
H 2·6%	2·7	—%
Br 29·5%	—	29·1%

Die Substanz schmilzt bei 221° unter Zersetzung und Gasentwickelung. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol und ist unlöslich in Wasser

Concentrirte Schwefelsaure löst sie farblos auf, beim Erwärmen tritt eine schöne purpurviolette Farbung auf. Diese Reaktion ist sehr charakteristisch.

Eisenchlorid erzeugt in einer wässerig-alkoholischen Losung eine gelbe Färbung.

Aus dem Ammoniaksalze dieser Saure wurde folgende Salze dargestellt:

Eisensalz, Eisenchlorid gibt einen dunkelbraunen, amorphen Niederschlag.

Bleisalz, Essigsaures Blei bildet einen weissen kornigen Niederschlag.

Silbersalz, Salpetersaures Silber fallt das Silbersalz als weissen gelatinösen Niederschlag, unlöslich in heissem Wasser. Aus der heissen Lösung des Ammoniaksalzes gefällt ist der Niederschlag körnig. An der Luft färbt er sich allmälig dunkel.

Kupfersalz, Schwefelsaures Kupfer erzeugt einen schmutzig-grünen Niederschlag.

Nickelsalz, Essigsaures Nickel fällt aus der Losung des Ammoniaksalzes ein weisses amorphes Nickelsalz.

Brom-oxy-β-Methylcumaron.

Beim Erhitzen des Silbersalzes der Oxy-β-Methylcumarilsäure findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, und es sublimirt ein weisser, krystallinischer Korper, welcher seiner Entstehungsweise nach nichts anderes als das obige Cumaron sein kann. Bei weiterem Erhitzen geht er jedoch schnell in ein tiefblaues Oel über, das von Alkohol ebenfalls mit blauer Farbe aufgenommen wird — eine Veranderung, welche wahrscheinlich auf einer Oxydation des gebildeten Cumarons durch den Sauerstoff der Luft beruht.

Um dieselbe zu vermeiden wurde das Silbersalz in Wasserstoffstrom erhitzt. Es destillirte ein gelber, halb flussiger Korper über, welcher theilweise krystallinisch erstarrte. Leider reichte

die Menge desselben zu einer genauen Untersuchung nicht aus und es konnten nur einige Reactionen damit angestellt werden.

Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung tief blau und nach kurzer Zeit fällt ein grüner Niederschlag aus.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reducirt.

Dibrom-β-Methylumbelliferon-p-Methyläther.

Durch Behandlung des in Chloroform gelösten β-Methylumbelliferonmethyläthers mit überschüssigem Brom nach demselben Verfahren, wie es schon für die Bromirung des β-Methylumbelliferons angegeben ist, gelingt es, obigen Körper darzustellen.

Während bei dem letzteren Körper die Bildung eines im Benzol substituirten Derivates unter diesen Umständen nicht zu vermeiden war, konnte bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln hier die Reaction bei der Bildung des Additionsproduktes festgehalten werden.

Bei vorsichtigem Zusatz von Brom entweicht nur gegen Schluss der Reaction wenig Bromwasserstoff, während die neue Verbindung in voluminösen zusammengruppirten Nädelchen auskrystallisirt. Dieselben müssen sofort abfiltrirt werden, weil beim Stehen mit überschüssigem Brom eine tiefereingreifende Reaktion stattfindet, indem die abgeschiedenen Krystalle unter reichlicher Bromwasserstoff-Entwickelung sich wieder auflösen.

Die mit Chloroform gewaschene und getrocknete Substanz krystallisirt aus Eisessig in schönen, farblosen Nadeln vom Schmpkt. 233—235°, welche bei 110—120° getrocknet und analysirt wurden.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0.185 gr Substanz gaben 0.2575 gr CO_2 u. 0.03975 gr H_2O
II. 0.185 „ „ „ 0.2037 „ Ag Br

berechnet für $C_{11}H_{10}Br_2O_3$		gefunden
C	37.7%	37.91%
H	2.8%	2.38%
Br	45.7%	46. 5%

Das Dibromid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform schwer, in heissem Eisessig leicht löslich. Dasselbe liefert bei der Behandlung mit kochendem alkoholischem Kali einen Körper, der nach dem Abdampfen des Alkohols durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als weisser Niederschlag ausfiel. Dieser stellt wahrscheinlich den p-Methyläther der entsprechenden Oxy-β-methylcumarilsäure dar. Die Untersuchung dieser Reaktion wurde nicht fortgesetzt.

§ 3. **Reduktion des β-Methylumbelliferon-p-Methyläthers.**

Zu 5 gr. des Methyläthers wurde etwas verdünnter Alkohol zugesetzt und dann unter gelindem Erwärmen auf 60—70° allmälig ein Ueberschuss von 3procentigem Natriumamalgam eingetragen. Die Reaktion ging ohne Wasserstoffentwickelung vor sich. Nachdem das Amalgam in der Kälte flüssig blieb, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, die wässerige Lösung von abgesetzten flockigen Substanzen abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine braune, harzige Masse aus, welche leicht von Eisessig aufgenommen wurde und beim Erkalten in gelb gefärbten Krystallen ausfiel. Nach abermaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wurden harte, schwach gefärbte, durchsichtige Prismen erhalten vom Schmpkt. 243—244°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0.1924 gr Subst. gaben 0.48625 gr CO_2 u. 0.1025 gr H_2O
II. 0.168 „ „ „ 0.4215 „ „ „ 0.088 „ „

	berechnet für		gefunden	
	$C_{11}H_{12}O_3$	$C_{22}H_{22}O_6$	I.	II.
C	68.75%	69.01%	68.92%	68.45%
H	6.2 %	5.75%	5.9 %	5.82%.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in heissem Eisessig. In verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich, dagegen geht sie beim Kochen mit concentrirter Natronlauge allmälig in Lösung. Aus dieser Lösung wird durch verdünnte Säuren ein weisser, flockiger Niederschlag ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schwach blauer Fluorescenz. Beim Erhitzen für sich destillirt sie unter theilweiser Zersetzung.

Für die Anschauung, dass diesem Körper die Zusammensetzung $C_{22} H_{22} O_6$ zukommt, spricht erstens die Analyse, welche gut mit dieser Formel übereinstimmt, zweitens der hohe Schmelzpunkt, nachdem bekanntlich die Addition zweier Wasserstoffatome an die ungesättigte Cumarinseitenkette in der Regel eine Erniedrigung des Schmelzpunktes verursacht, so z. B.

Cumarin	Schmpkt.	67°
Hydrocumarin	„	23° [1]
Triaethyldaphnetinsäure	„	193°
Triathoxyphenylpropionsäure	„	85° [2]

Die Untersuchung von Michael [3] über das Reduktionsprodukt des β-Methylumbelliferons führte zu einem ähnlichen Resultat.

Diese Beobachtungen haben Anlass zu der in der Einleitung aufgestellten Hypothese gegeben, dass diese Reduktionsprodukte ihre Entstehung Condensationsvorgängen verdanken, welche mit denjenigen vergleichbar sind, die bei der Bildung der Pinakone aus den Aldehyden und Ketonen stattfinden.

---

1) Hlasiwetz u. Grabowski, Ann. 139, 102.

2) Will u. Jung, Berichte XVII. 1081.

3) American Ch. Journ. 1883. 434.

§ 4. Verhalten des β-Methylumbelliferons gegen Salpetersäure.

Mononitro-β-Methylumbelliferon

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das β-Methylumbelliferon zuerst in der dreifachen Menge kochenden Eisessigs gelöst und durch rasches Abkühlen unter gleichzeitigem Umrühren in äusserst fein vertheiltem Zustande gewonnen; zu der so in Eisessig suspendirten Verbindung wurde die berechnete Menge reiner 97 procentiger Salpetersäure aus einem Tropftrichter unter Umschütteln langsam zugegeben. Unter starker Erwärmung ging alles in Lösung, und aus der intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit krystallisirte beim Erkalten die Nitroverbindung in gelben Krusten aus.

Die ersten Versuche haben bewiesen, dass beim starken Erwärmen der Masse nicht unbedeutende Mengen einer Dinitroverbindung entstehen. Die letztere lässt sich aus dem getrockneten Rohprodukt leicht mittelst Alkohol isoliren. Es gelang aber nicht ein vollkommen reines Mononitroprodukt zu erhalten, obgleich die krystallisirte Substanz unter dem Mikroskop homogen aussah.

Lässt man dagegen die Salpetersäure langsam und unter Abkühlung zutropfen, so entsteht ausschliesslich die Mononitroverbindung.

Zu 20 gr. β-Methylumbelliferon in 60 gr Eisessig wurde 8 gr. 97% reiner Salpetersäure unter guter Abkühlung zugetröpfelt. Gegen Ende der Reaktion lässt man die Masse sich erwärmen und dann kurze Zeit stehen. Der Nitrokörper scheidet sich theilweise krystallinisch ab, und nach Zusatz von viel Wasser fällt das Uebrige in hell gelben krystallinische

Flocken aus. Die neue Verbindung wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in strohgelben Nadeln erhalten vom Schmpkt 255°.

Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen.

I 0·1608 g. Substanz gaben 0·3200 g. CO_2 und 0·0465 g. H_2O
II 0·193 „ „ „ 11·00 c.c. N bei 10° und 728 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_5N$	gefunden	
	I	II
C 54·3%	54.27	—%
H 3·16%	3·21	—%
N 6·32%	—	6·60%

Mononitro-β-Methylumbelliferon ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol, leicht in kochendem Eisessig. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe auf.

Dinitro-β-Methylumbelliferon

$$C_6H[NO_2)_2 \begin{cases} -OH \\ -O- \\ -C(CH_3)=CH.CO- \end{cases}$$

Um die Dinitroverbindung zu gewinnen, wurde das bei dem ersten Versuche erhaltene Gemenge der zwei Nitrokörper in trockenem Zustande auf einem Trichter gebracht und mit heissem Weingeist übergossen. Aus dem Filtrat krystallisirten beim Erkalten goldgelbe, glänzende Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein erhalten wurden. Der Körper schmilzt bei 220° unter theilweisen Zersetzung.

Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen.

0.119 Substanz gaben 10.8 cc. N bei 6° und 718 mm.

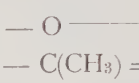
berechnet für $C_{10}H_6O_7N_2$	gefunden
N 10.52%	10.4%

Das Dinitro-β-Methylumbelliferon ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Es löst sich in Alkalien mit braunrother Farbe auf.

Da diese Verbindung kein besonderes Interesse bietet, wurde sie nicht weiter studirt.

Monoamido-β-Methylumbelliferon.



Wird das Mononitro-β-Methylumbelliferon unter gelindem Erwärmen der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es bildet sich das Amido-β-Methylumbelliferon, welches in Lösung geht. Die Beendigung der Reaktion wird dadurch erkannt, dass beim Zusatz von Wasser eine klare Lösung entsteht.

Fällt man durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn aus und setzt Sodalösung zu der vom Zinnsulfid abfiltrirten Flüssigkeit bis zur neutralen Reaktion, so fällt ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich in wenig überschüssigem Alkali wieder auflöst. Beim Stehen der neutralen Lösung fällt eine weitere Menge aus.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ohne weitere Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ergibt einen weissen krystallinischen sehr voluminösen Niederschlag des schwefelsauren Salzes.

Dasselbe ist in viel heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ganz unlöslich und kann desshalb durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln gewonnen werden. Diese Eigenschaft bietet ein gutes Mittel, den Amidokörper vollständig rein zu erhalten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gab das schwefelsaure Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.14705 g. d. lufttrockn. Subst. gaben 0.253 g. CO_2 u. 0.064 g. H_2O
II. 0.2694 „ „ „ „ „ 12.95 c. c. N. bei 12° u. 715 mm.
III. 0.2552 „ „ „ „ „ 0.1155 Ba. SO_4 (Carius Meth.)
IV. 0.3585 „ „ „ „ verliert bei 110—120° 0.025 g. H_2O

berechnet für $(C_{10}H_9O_3N)_2H_2SO_4 + 2H_2O$		gefunden	
C	46.51 %	I	46.75 %
H	4.65 %		4.83 %
N	5.42 %	II	5.13 %
S	6.20 %	III	6.19 %
$2H_2O$	6.9 %	IV	6.9 %

Die freie Base besitzt den Schmpkt. 247°. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol schwer löslich. Aus kochendem Wasser krystallisirt sie in gelben Nadeln. Die wässrige Lösung erzeugt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schwacher Fluorescenz auf, welche bei Erwärmung wieder verschwindet.

Nitrosoamido-β-Methylumbelliferon

Uebergiesst man das obenbeschriebene schwefelsaure Salz des Amido-β-Methylumbelliferons mit Wasser, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und setzt darnach eine Lösung von salpetrigsaurem Natron in kleinem Ueberschusse hinzu, so geht die Amidoverbindung erst in Lösung, und dann scheiden sich sofort rothgelbe Krystalle aus. Beim Kochen lösen sich dieselben ohne Stickstoffentwicklung auf und krystallisiren beim Erkalten oft in langen Nadeln, die beim Trocknen an der Luft eine mehr röthliche Farbe annehmen.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

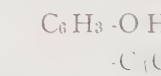
0.1902 g. Substanz gaben 22.25 cc. N bei 19° und 720 mm.

berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2$	gefunden
N 12.7 %	12.6%

Der Nitrosokörper zersetzt sich gegen 140° unter Verpuffung. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In verdünnten Alkalien löst er sich mit tief rother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure gibt bei Gegenwart von etwas Phenol eine intensiv rothe Färbung, welche mit verdünnten Alkalien in purpurroth übergeht (Liebermann'sche Reaktion). Seinem ganzen Verhalten gemäss muss der Körper demnach als eine Nitrosoverbindung aufgefasst werden.

§ 5. Spaltungsprodukt der β-Methylumbell-p-methyläthersäure.

Allylresorcinmonomethyläther.



5 gr. der reinen, krystallisirten Umbellsäure wurde in einem Destillirkolbchen gelinde erhitzt. Sie schäumte stark auf unter Entwickelung von Kohlensäure, und nach kurzer Zeit schmolz sie ruhig zu einer gelbgefärbten flüssigen Masse, welche leicht überdestillirt werden konnte.

Nach zweimaligem Fraktioniren wurde etwa $3^1/_2$ gr. eines schwach gelb gefärbten, angenehm riechenden Oels erhalten, dessen Siedepunkt zwischen 240—250° lag.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·181 g. Substanz gaben 0.4825 g. CO_2 und 0·116 g. H_2O.

berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$	gefunden
C 73.17%	72.70%
H 7.31%	7.11%

Eine Dampfdichte Bestimmung nach dem Victor Meyer'schen Verfahren lieferte folgendes Resultat.

0·0430 Substanz gaben 5·8 cc. bei 0^0 und 760 mm. woraus sich die Dampfdichte zu 165.4 (H = 1) berechnet, während die obige Formel 164 verlangt. —

Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich und löst sich ebenfalls in Alkalien, nicht aber in kohlensauren Alkalien.

Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rothgelber Farbe aufgenommen, welche beim Erwärmen dunkler wird. Diese Verbindung ist identisch mit dem schon früher erwähnten, aus der β-Methylumbell-p-Methyläthersäure durch längeres Kochen mit Methylalkohol neben dem β-Methylumbelliferonmethyläther entstandenen Oel, welches durch eine Analyse und Vergleichung des Siedepunkts nachgewiesen worden ist.

Zweites Capitel.

Einige neue Condensationsprodukte der Phenole mit Acetessigäther.

§ 1. **Orcin und Acetessigäther.**

Homo-β-Methylumbelliferon

$$C_6H_4 \begin{cases} -CH_3 & 6 \\ -OH & 4 \\ -O\text{———————}| & 2 \\ -C(CH_3)=CH.CO & 1 \end{cases}$$

Dieser Körper scheint mit der von Wittenberg[1]) aus Orcin und Acetessigäther durch Einwirkung von wenig concentrirter Schwefelsäure in der Hitze dargestellten Verbindung identisch zu sein. Da indessen die analytischen Resultate Wittenberg's eine bedeutende Abweichung von den meinen zeigen, sehe ich mich veranlasst, meine Arbeit über diesen Körper zu veröffentlichen und dadurch den Nachweis zu führen, dass auch das Orcinderivat des Acetessigäthers keine Ausnahme von der von v. Pechmann aufgestellten Regel macht.

Zur Darstellung der Verbindung werden 10 gr. Orcin, in 10 gr. Acetessigäther gelöst, in 100 gr. concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei eine Erwärmung stattfindet.

Beim Eingiessen in viel kaltes Wasser scheidet sich ein flockiger, gelber Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Derselbe wurde auf einem Thonteller getrocknet und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 8 gr.

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) 26. 66.

Das Homo-β-Methylumbelliferon krystallisirt in strohgelben Nadeln. Es schmilzt bei 245—250°, wobei es theilweise sublimirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.163 gr Substanz gaben 0.4133 gr CO_2 u. 0.0775 gr H_2O

berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$		gefunden
C	69.47 %	69.15 %
H	5.26 %	5.28 %

Das Homo-β-Methylumbelliferon ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf und in verdünnten Alkalien ebenfalls mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Beim Erhitzen für sich sublimirt es ohne Zersetzung. Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung gibt keine Reaktion.

Acetyl-Homo-β-Methylumbelliferon.

$$C_6H_2(CH_3)\begin{cases} -O.CO.CH_3 \\ -O- \\ -C(CH_3)=CH.CO- \end{cases}$$

Zur Controle der Zusammensetzung des Homo-β-Methylumbelliferons ist dessen Acetyläther dargestellt und analysirt worden.

Dieser entsteht bei 2stündiger Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid und wird durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Substanz schöne weisse Nädelchen vom Schmpkt. 195°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1882 gr Substanz gaben 0.4620 gr CO_2 und 0.085 gr H_2O

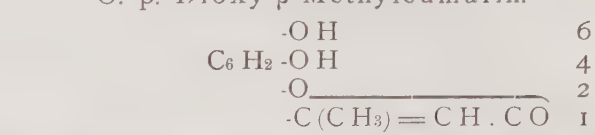
berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$		gefunden
C	67.24 %	66.95 %
H	5.17 %	5.01 %

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Benzol und

Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff und Aether schwer löslich.

§ 2. Phloroglucin und Acetessigäther.

O. p. Dioxy-β-Methylcumarin.



Zur Darstellung dieses Körpers giesst man eine kalte Lösung molekularer Gewichtsmengen Phloroglucin und Acetessigäther in die 5 fache Menge reiner concentrirter Schwefelsäure und lässt nach mehrstündigem Stehen die dunkelgefärbte Lösung auf Eis tropfen. Der entstandene gelbe, halb gelatinöse Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und wieder durch Schwefelsäure ausgefällt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz in gelben, zusammengruppirten Nadeln erhalten vom Schmpkt. 282—285°.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.1725 g. Substanz gaben 0.3945 CO_2 und 0.06125 g. H_2O

berechnet für $C_{10} H_8 O_4$	gefunden
C 62.50 %	62.37 %
H 4.16 %	3.94 %

Das Dioxy-β-Methylcumarin ist in Wasser unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Eisenchlorid gibt keine Reaction. Mit essigsaurem Blei entsteht ein gelber Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, schneller beim Kochen, reducirt. In verdünnten Alkalien löst es sich ohne Fluorescenz auf.

Andere Reaktionen sind in der in der Einleitung befindlichen Tabelle angegeben.

Diacetyl-o. p. Dioxy-β-Methylcumarin.

$$C_6H_2\begin{cases}-O.CO.CH_3\\-O.CO.CH_3\\-O\text{———————}\\-C(CH_3){=}CH.CO\end{cases}$$

Diese Verbindung stellt man dar, indem man das Dioxy-β-Methylcumarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem essigsaurem Natron zwei Stunden kocht. Mit Wasser versetzt scheidet sich die Acetylverbindung krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man den Körper analysenrein in weissen glänzenden Nadeln vom Schmp. 138—140°.

Die Analyse der bei 100—105° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat.

0·16275 Substanz gaben 0·3635 CO_2 und 0·06375 H_2O

berechnet für $C_{14}H_{12}O_6$	gefunden
C 60.86%	60.9%
H 4.34%	4.35%

Das Diacetyldioxy-β-Methylcumarin ist in Wasser unlöslich, in Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht löslich.

§ 3. a-Naphtol und Acetessigäther.

α-Naphto-β-Methylcumarin.

Wird eine Lösung von 1 Molekül α-Naphtol in 1 Molekül Acetessigäther langsam in das 5 fache Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure eingetragen und einige Stunden stehen gelassen, so erhält man durch Zusatz von Wasser eine krystallinische Verbindung, welche jedoch in sehr geringer Menge entsteht. Dieselbe wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln vom Schmpkt. 171—172°.

Sie ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. In verdünnten Alkalien unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure

löst sie mit schön blauer Fluorescenz. Die Menge der Substanz reichte nicht zu einer Analyse aus.

Nachdem auch Wittenberg[1]) α-Naphtol auf Acetessigäther hat einwirken lassen, habe ich von einer weiteren Untersuchung dieser Reaction abgesehen. Da er die Eigenschaften dieses Körpers nicht beschreibt, kann ich nicht angeben, ob er mit dem Meinigen identisch ist.

§ 4. β-Naphtol und Acetessigäther.

β-Naphto-β-Methylcumarin.

$$C_1 H_6 \begin{matrix} -O- \\ -C(CH_3) = CH \cdot CO \end{matrix}$$

Ganz anders als beim α-Naphtol verläuft die angegebene Reaction mit β-Naphtol, indem eine beinahe quantitative Ausbeute erhalten wird.

10 gr. β-Naphtol wurden in 9 gr. Acetessigäther gelöst, in 100 gr. reine concentrirte Schwefelsäure langsam gegossen und kurze Zeit stehen gelassen. Beim Zusammenbringen der dunkelgefärbten Lösung mit Eis schied sich ein reichlicher brauner Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Schmpkt. 161—162°.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen bei der Analyse.

0.182 g. Substanz gaben 0.531 g. CO_2 und 0.081 g. H_2O

berechnet für $C_{14} H_{10} O_2$		gefunden
C	80.0 %	79.57 %
H	4.76 %	4.94 %

Dieser Körper, welcher als β-Naphto-β-Methylcumarin bezeichnet werden muss, krystallisirt in weissen, seideglänzenden

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 26, 66.

Nadeln. Er ist in Aether schwer, in Alcohol, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit urangrüner Fluorescenz und unterscheidet sich dadurch von dem oben beschriebenen α-Naphtocumarin.

Mit Brom behandelt gibt er eine schön krystallisirende farblose Verbindung, welche nicht weiter untersucht wurde.